

Számítógépes szimulációs módszerek kolloidkémiai alkalmazásai

Colloid chemical applications of computer simulation methods

Bartók-Pártay Livia

Doktori értekezés tézisei

ELTE TTK Kémiai Intézet
Budapest
2009

1. Bevezetés, célkitűzések

Az anyag mikroszkópikus számítógépes szimulációja az elmúlt évtizedekben a modern anyagszerkezet-kutatás nélkülözhetetlen eszközévé vált. Az atomi mozgások, kölcsönhatások számítógéppel végzett modellezése lehetővé teszi kísérleti eredmények értelmezését, segít alapvető folyamatok megértésében. Számítógépes szimulációkkal nehezen, esetleg kísérletileg közvetlenül nem hozzáférhető tulajdonságok határozhatóak meg. Napjaink számítástechnikai kapacitásának kihasználásával számos kémiai és fizikai tulajdonság megjósolható akár eddig ismeretlen anyagok esetén is, ami a gyógyszertervezésben és a nanotechnológiában kiemelkedően fontos.

Kolloidkémiai kísérletek eredményeinek elemzésekor gyakran nehézséget okoz, hogy a kísérleti körülmények nehezen szabályozhatóak, illetve a vizsgált rendszerek rendkívül összetettek. Kolloidkémiai folyamatok számítógépes modellezése értékes információt szolgáltat, hiszen akár atomi felbontásban vizsgálhatunk szerkezeti tulajdonságokat, emellett minden körülményt szabadon rögzíthetünk.

Doktori munkám során kétféle kolloidkémiahoz kapcsolódó rendszerrel foglalkoztam, jelen disszertációban ezek részleteit ismertetem. Egyrészt különböző gőz/folyadék és folyadék/folyadék határfelületeket tanulmányoztunk, másrészt egy speciális amfipatikus molekulacsalád, az epesavszármazékok aggregációs tulajdonságait vizsgáltuk molekuláris dinamikai szimulációkkal.

A fluid/fluid határfelületek terén végzett kutatásaink első számú célkitűzése volt, hogy kidolgozzunk egy olyan módszert, amellyel a szimuláció során egyértelműen azonosíthatóak a felületen elhelyezkedő molekulák. Így lehetővé válik a felület tulajdonságainak részletes vizsgálata anélkül, hogy a kiválasztott rétegben a tömbfázisbeli molekulák – nagyobb számuk miatt – elfednék a felület mélyebben fekvő régióban tartózkodó molekulák tulajdonságait, illetve, hogy a felület völgyeiben elhelyezkedő molekulákat második vagy harmadik molekularéteggént azonosítsunk. Másrészt a felület pontos ismeretében annak érdekessége is jellemezhetővé válik. Módszerünket alkalmaztuk a tiszta víz, víz-metanol és víz-acetonitril elegyek gőz/folyadék, illetve a víz/széntetraklorid rendszer folya-

dék/folyadék határfelületének vizsgálatában. Tanulmányoztuk a felületi molekulák eloszlását a határfelületre merőleges tengely mentén, az elegyek esetén a határfelület összetételét és a különböző komponensek elrendeződését, valamint dinamikai, orientációs és hidrogénkötéses tulajdonságokat is.

Az epesavszármazékok fontos szerepet töltenek be az élő szervezetben, mint különböző zsírolédkony komponensek emulgeátorai. Ám ezen molekuláknak nem csak szerkezete tér el a hagyományos tenzidekétől, de tulajdonságaik, aggregációs jellemzőik is jelentősen különböznek: többlépcsős micellaképződést mutatnak és aggregátumaik méreteloszlása számottevően szélesebb¹. Az irodalomban található kísérleti eredmények és ezek alapján kidolgozott aggregációs modellek ellentmondásosak, a micellák szerkezeti tulajdonságai és a különböző kölcsönhatások szerepe az aggregátumok felépítésében nem tisztázott. Munkánk során kétféle epesavszármazék, a nátrium-kolát és a nátrium-dezoxikolát vizes oldatait vizsgáltuk három koncentrációban. Elsőként a különböző kölcsönhatások szerepét vizsgáltuk a micellaképződésben, meghatároztuk a micellák felépítését és szerkezetét a koncentráció függvényében, majd a molekulák relatív orientációját a micellán belül, illetve a micellák morfológiai tulajdonságait tanulmányoztuk. Végül vizsgáltuk az ellenionok tulajdonságait, az aggregátumokhoz való kötődésük mértékét.

2. Eredmények

A doktori értekezésben bemutatott legfontosabb tudományos eredmények az alábbiakban foglalhatók össze.

¹D. M. Small *The Physical Chemistry of Cholanic Acids. In Chemistry: The Bile Acids* Vol. 1 (Plenum Press: New York, 1971)

2.1. Gőz/folyadék és folyadék/folyadék határfelületek vizsgálata

1. A valóban határfelületi molekulák azonosítására kidolgozott módszerünk alapja a felület próbagömbökkel történő letapogatása, ami meghatározza a felület burkológörbáját, és a próbagömbbel érintkező molekulákat határfelületi molekulákként azonosítja.
2. A felület burkolófelületének ismeretében annak érdekessége is jellemezhetővé vált, melyre két módszert használtunk: (i) a felület pontjainak normális irányú (felületre merőleges) távolságának kétdimenziós eloszlása a laterális irányú (felülettel párhuzamos) távolságának függvényében, illetve (ii) ezen függvény vetületét, az átlagos normális távolság eloszlását a laterális távolság függvényében. Utóbbi eloszlás karakterisztikája lehetővé teszi, hogy a felület érdekességét egy amplitúdó és egy frekvencia jellegű mennyiséggel jellemezzük.

A víz gőz/folyadék és a víz/széntetraklorid határfelületének vizsgálata

3. A felületi réteget alkotó molekulák sűrűségeloszlása Gauss-függvénnyel jellemezhető, tehát megállapíthattuk, hogy a molekulák szimmetrikusan helyezkednek el a felület makroszkópikus síkja körül.
4. A korábbi vizsgálati eredmények^{2,3} mellett egy eddig nem tapasztalt preferált orientációt is azonosítottunk, ugyanis az új módszernek köszönhetően, a molekulárisan érdes felület „völgyeiben” elhelyezkedő molekulák tulajdonságai külön is vizsgálhatóak. Valamennyi orientációs preferencia figyelembevételével arra a következtetésre jutottunk, hogy a molekulák orientációját a felület lokális görbülete határozza meg, oly módon, hogy a vízmolekulák potenciális hidrogénkötéses kapacitása maximálisan kihasznált legyen. A második rétegben nem tapasztaltunk orientációs preferenciát.

²J. Chem. Phys. 117, 2271 (2002)

³Phys. Chem. Chem. Phys. 6, 1874 (2004)

5. A felületi rétegben a vízmolekulák kiterjedt, perkoláló hidrogénkötéses hálót képeznek, amely kialakításában a felületi molekulák nagy hányada részt vesz. Ugyanakkor azt találtuk, hogy a második rétegben a hidrogénkötések nem alkotnak perkoláló hálót, mert ugyan a vízmolekulák nagy számú hidrogénkötésben vesznek részt itt is, azokat elsősorban nem a második rétegen belüli szomszédakkal alakítják ki, inkább a felületi réteg és a tömbfázisbeli molekulákat kötik össze.
6. A víz/széntettraklorid határfelület tulajdonságait hasonlónak találtuk a víz/gőz/folyadék határfelületéhez, így arra következtettünk, hogy az apoláros fázis kevésbé befolyásolja a felületi vízmolekulák viselkedését.
7. A dinamikai tulajdonságok vizsgálata során megállapítottuk, hogy a széntettraklorid-molekulák számottevően hosszabb ideig tartózkodnak a felületen, mint a vízmolekulák. Mindkét molekula átlagos tartózkodási ideje kisebb a második rétegben mint a felületen.

A víz-metanol elegyek gőz/folyadék határfelületének vizsgálata

8. A felületi réteg összetételének számítása során azt találtuk, hogy a metanol-molekulák koncentrációja a felületi rétegben nagyobb mint a tömbfázisban, a metanol a felületi rétegben erősen adszorbeálódik. Ugyanakkor a második molekuláris réteg összetétele már nem tér el a tömbfázisétól. A felület a koncentráció növekedésével egyre érdekesebbé válik.
9. A vízmolekulák preferált orientációs tulajdonságai nem térnek el jelentősen a tiszta víz gőz/folyadék határfelület esetén tapasztaltaktól, de az érdes felület csúcsain megfigyelt orientáció (a vízmolekula síkja merőleges a felületre, az egyik hidrogénatom merőlegesen áll és a gőzfázis felé mutat) már kis metanolkoncentráció esetén is eltűnik, mivel ezt a hidrogénkötéses szerepet már a metanolmolekulák látják el. A metanolmolekulák minden koncentrációnál azonos orientációt preferálnak, melyben a molekula síkja merőleges a felületre és a metilcsoport a gőzfázis felé mutat.

10. Mindkét komponens tartózkodási ideje a felületen csökken a koncentráció növekedésével, a metanolmolekulák tartózkodási ideje valamennyi rendszerben nagyobb mint a vízmolekuláké. A tömbfázisbeli referenciaretegben számolt tartózkodási idők a víz és a metanol esetén közel azonosnak adódtak, tehát a felületen tapasztalt különbség a két molekula között a felülethez való affinitásukban keresendő. A metanolmolekulák felületen való tartózkodását segíti hidrofób jellegük, míg a vízmolekulák rövidebb tartózkodási ideje magyarázható azzal, hogy a tömbfázisban kedvezőbbek a hidrogénkötések kialakításának lehetőségei.
11. A felületi rétegben a víz és a metanolmolekulák inhomogén módon helyezkednek el, a metanolmolekulák jellemzően a molekulárisan érdes felület csúcsain találhatóak, míg a vízmolekulák inkább a völgyekben koncentrálnak. A felületi réteget alkotó molekulák kétdimenziós Voronoi analízise azt mutatta, hogy a kisebb koncentrációban jelenlevő komponens aggregátumokat képez.

A víz-acetonitril elegyek gőz/folyadék határfelületének vizsgálata

12. Az acetonitril-molekulák koncentrációja a felületi rétegben nagyobb mint a tömbfázisban, és az adszorpció erősebb, mint a metanol esetén tapasztalt. A második molekuláris réteg összetétele is eltér a tömbfázisától, az acetonitril-molekulák száma itt is nagyobb. A felület érdekessége nő a koncentrációval.
13. Az acetonitril-molekulák orientációját a dipól-dipól kölcsönhatás határozza meg, a felület különböző régióiban úgy helyezkednek el, hogy ott a molekulák dipólusvektora az ellenkező irányba mutasson. A vízmolekulák orientációs tulajdonságai jelentősen eltérnek a korábban vizsgált rendszerek esetén tapasztaltaktól. Mivel a felületi rétegben kicsi a víz koncentrációja és az acetonitril legfeljebb akceptorként tud hidrogénkötéses kapcsolatban részt venni, a vízmolekulák orientációját is a dipólusvektor kedvező orientációja határozza meg. Az acetonitril-víz elegyek esetén azt tapasztaltuk, hogy a második rétegben is megfigyelhető gyenge orientációs preferencia.

14. A vízmolekulák átlagos tartózkodási ideje a felületen egy nagyságrenddel kisebb, mint az acetonitril molekuláké, és mindkét komponens tartózkodási ideje csökken a koncentráció növekedésével.
15. Azt tapasztaltuk, hogy a felületi rétegben a molekulák inhomogén módon helyezkednek el, a kisebb koncentrációban jelenlevő komponens a felületen aggregátumokat képez.

2.2. Epesavszármazékok vizes oldatainak vizsgálata

Aggregációs tulajdonságok, a micellák szerkezete

16. Mindkét epesavszármazék esetén megfigyelhettük a többlépcsős aggregáció jelenségét: bár külön-külön a hidrogénkötés és hidrofób aggregátumok méreteloszlása nem változik jelentősen a koncentráció növelésével, nagy koncentrációnál ezek összekapcsolódásával ugrásszerűen nagyobb micellák jönnek létre.
17. Kis koncentrációnál a dezoxikolát-ionok elsősorban hidrofób kölcsönhatással kapcsolódnak össze, a hidrogénkötés kialakulásának valószínűsége kicsi. Bár nagyobb koncentrációnál is aránylag kevés hidrogénkötéses kapcsolat létesül a dezoxikolát-ionok között, ez már elegendő a nagyobb méretű másodlagos micellák kialakulásához. A kolátionok esetén azt tapasztaltuk, hogy kis hidrogénkötéses aggregátumok már kis koncentrációnál is kialakulnak, a hidrofób és hidrogénkötéses klaszterek egyformán jelen vannak a rendszerben. Megfigyeltük, hogy a kolátionok átlagosan nagyobb micellákat hoznak létre, mint a dezoxikolát-ionok.
18. A dinamikai tulajdonságok vizsgálata során megállapítottuk, hogy a kolátionokból felépített micellák átlagos élettartama hosszabb, mint a dezoxikolát-ionoké. Míg egy kolátion átlagosan 2–3 ns-ig kötött egy aggregátumban, addig ugyanez az érték csupán 1 ns a dezoxikolát esetén. Az átlagos élettartam mindkét molekula esetén nő a koncentrációval. Ezzel párhuzamban

azt tapasztaltuk, hogy a monomerek élettartama a kolát rendszerek esetén kisebb.

19. A molekulák micellán belüli relatív orientációjának vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy a hidrofóban kötődő molekulák egymással párhuzamosan vagy körülbelül 60° -os szöget bezárva helyezkednek el, attól függően, hogy dimert vagy trimert képeznek; leggyakrabban fej-fej vagy fej-láb orientációban állnak, azaz a karboxilcsoportot tartalmazó oldalláncok azonos vagy ellentétes irányba mutatnak. A hidrogénkötéses párok esetén a kolátionok hidrofil oldalukkal egymás felé fordulva helyezkednek el, molekulasíkjuk párhuzamos. A hidrogénkötések maximalizálásának érdekében leginkább fej-láb, nagyobb koncentrációban enyhén elfordult orientációban állnak. A dezoxikolát esetén, az eggyel kevesebb hidroxilcsoport miatt a párhuzamos állás nem kedvező.
20. A micellák morfológiai tulajdonságainak vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy a másodlagos aggregátumok szerkezete nagyon változatos, a gömbszerű micellák mellett oblát, prolát és szabálytalan alakúakat is találtunk.

Ellenion-kötődés

21. Az Na^+ ellenionok micellák körüli eloszlása azt mutatta, hogy az ellenionok két preferált távolságtartományban helyezkednek el az aggregátumoktól, a közvetlenül, kontakt módon kötött ellenionok 3.1 Å-ből találhatók, a vízmolekulák által közvetve kötött ellenionok pedig 5.4 Å-ből helyezkednek el.
22. Eredményeink azt mutatták, hogy az ellenionok átlagosan hosszabb ideig kötődnek a kolátionokhoz, mint a dezoxikoláthoz, és a kötöttség átlagos élettartama nő a koncentráció növekedésével.
23. Az ellenion-kötődés számítása során azt tapasztaltuk, hogy az ellenion-kötődés mértéke a koncentrációval nő, kis koncentrációnál a kolátionokat

tartalmazó rendszerben nagyobb, míg a 300 mM-os rendszerek esetén a dez-oxikolátnál nagyobb a mértéke. Csak a kontakt módon kötött nátriumionokkal számított ellenion-kötődés valamennyi rendszernél egy nagyságrenddel kisebbnek adódott mint valamennyi kötött elleniont figyelembe véve. Ezen kétféle ellenion-kötődés értékek különböző irodalmi adatokkal^{4,5} mutattak jó egyezést, amiből arra következtettünk, hogy a különböző mérési módszerek a közvetett módon kötött ellenionokat nem szükségszerűen veszik figyelembe, és ez okozza a kísérleti ellenion-kötődés értékek nagy szórását.

3. Az értekezés alapját képező publikációk

1. A new method for determining the interfacial molecules and characterizing the surface roughness in computer simulations. Application to the liquid-vapor interface of water Pártay LB, Hantal G, Jedlovsky P, Vincze Á, Horvai G *J. Comp. Chem.* **29**, 945 (2008).
2. Properties of free surface of water–methanol mixtures. Analysis of the truly interfacial molecular layer in computer simulation Pártay LB, Jedlovsky P, Vincze Á, Horvai G *J. Phys. Chem. B* **112**, 5428 (2008).
3. Molecular level structure of the liquid/liquid interface. Molecular dynamics simulation and ITIM analysis of the water–CCl₄ system
Pártay LB, Horvai G, Jedlovsky P *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 4754 (2008).
4. Properties of free surface of water–methanol mixtures. Analysis of the truly interfacial molecular layer in computer simulation Pártay LB, Jedlovsky P, Horvai G *előkészületben*
5. Molecular aggregates in aqueous solutions of bile acid salts. Molecular dynamic simulation study Pártay LB, Jedlovsky P, Segá M *J. Phys. Chem.*

⁴Biochim. Biophys. Acta 189, 1580 (2002)

⁵J. Phys. Chem. 97, 10186 (1993)

B **111** 9886 (2007).

6. Morphology of Bile Salt Micelles, as Studied by Computer Simulation Methods Pártay LB, Sega M, Jedlovsky P *Langmuir* **23** 12322 (2007).
7. Counterion binding in the aqueous solutions of bile acid salts, as studied by computer simulation methods Pártay LB, Sega M, Jedlovsky P *Langmuir* **24**, 10729 (2008).

Doktori tanulmányaim ideje alatt végzett munkából született, de az értekezésben nem szereplő publikációk

8. Determination of the adsorption isotherm of methanol on the surface of ice. An experimental and grand canonical Monte Carlo simulation study Jedlovsky P, Pártay L, Hoang PNM, Picaud S, von Hessberg P, Crowley JN *J. Am. Chem. Soc.* **128** 15300 (2006).
9. Counterion and surface density dependence of the adsorption layer of ionic surfactants at the vapor-aqueous solution interface: A computer simulation study Hantal G, Pártay LB, Varga I, Jedlovsky P, Gilányi T *J. Phys. Chem. B* **111** 1769 (2007).
10. Formation of mesoscopic water networks in aqueous systems Pártay LB, Jedlovsky P, Brovchenko I, Oleinikova A *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 1341 (2007).
11. Percolation transition in supercritical water: A Monte Carlo simulation study Pártay LB, Jedlovsky P, Brovchenko I, Oleinikova A *J. Phys. Chem. B* **111** 7603 (2007).
12. Free-energy profile of small solute molecules at the free surfaces of water and ice, as determined by cavity insertion widom calculations Pártay LB, Jedlovsky P, Hoang PNM, Picaud S, Mezei M *J. Phys. Chem. C* **111** 9407 (2007).

13. Structure of coexisting liquid phases of supercooled water: Analogy with ice Jedlovsky P, Pártay LB, Bartók AP, Garberoglio G, Vallauri R *J. Chem. Phys.* **126** 241103 (2007).
14. Behavior of molecular oxygen at the liquid–liquid interface: A molecular dynamics simulation study Vincze Á, Jedlovsky P, Pártay LB, Horvai G *Chem. Phys. Lett.* **457**, 78 (2008).
15. Structural and thermodynamic properties of different phases of supercooled liquid water Jedlovsky P, Pártay LB, Bartók AP, Garberoglio G, Vallauri R *J. Chem. Phys.* **128**, 244503 (2008).